

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-151560
(43)Date of publication of application : 25.05.1992

(51)Int.Cl.

G01N 31/22
G01N 31/00

(21)Application number : 02-275179

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 16.10.1990

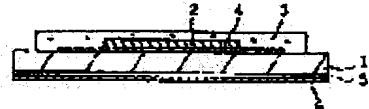
(72)Inventor : YAMAMOTO HIRANAO

(54) OXYGEN INDICATOR LABEL

(57)Abstract:

PURPOSE: To make it possible to detect oxygen sensitively from the outside by laminating an oxygen indicator layer and an over-print layer in this sequence on the surface of a sheet-shaped substrate, and fixing the label to the inner surface of a packing bag and the surface of a non-packed article.

CONSTITUTION: An oxygen indicator layer 2 is provided on a sheet-shaped substrate 1, and an over-print layer 3 comprising neutral - alkali resin is further provided on the surface of the layer 2. As the sheet-shaped substrate 1, any of various kinds of papers, plastic films, metal foils and the like can be used. When the paper is used as the substrate, a filler agent layer 4 is formed, and the oxygen indicator layer 2 is formed on the layer 4. The oxygen indicator layer 2 is formed of oxygen indicator ink or paint containing a coloring matter which is discolored by oxidation and reduction. It is preferable that alkali material such as sodium hydroxide is contained in the indicator ink or paint. The over-print layer 3 is provided for preventing the falling of the ink or paint layer and for preventing the change in the hue and the hypochromatic change of the colored indicator.



⑯ 公開特許公報 (A)

平4-151560

⑮ Int. Cl.⁵G 01 N 31/22
31/00

識別記号

1 2 1 C
L

庁内整理番号

9015-2G
9015-2J

⑯ 公開 平成4年(1992)5月25日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全6頁)

⑭ 発明の名称 酸素インジケーターラベル

⑯ 特願 平2-275179

⑯ 出願 平2(1990)10月16日

⑯ 発明者 山本 均尚 東京都新宿区市谷加賀町1丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

⑯ 出願人 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町1丁目1番1号

⑯ 代理人 弁理士 吉田 勝廣 外1名

明 索田

ケーターラベル。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は酸素インジケーターラベルに関し、更に詳しくは取り扱い容易で且つ酸素検知性に優れた酸素インジケーターラベルを提供する。

(従来の技術及びその問題点)

従来、食品等の如く酸素によって変質し易い物品の包装方法としては、ガスバリヤー性に優れた塩化ビニリデン樹脂コートフィルムの袋に真空包装する方法や、同様な袋に食品等と脱酸素剤とを同時に密封し、内部の酸素を無くする方法が行われている。

これらの包装方法においては、優れたガスバリヤー性の袋であっても、長期間のうちに酸素が内部に透過したり、袋の不意の破損によって酸素が袋内部に浸入し、被包装物品を変質させるという問題がある。

この様な場合に袋内部の酸素の有無を知る方法としては、酸素の存在によって発色又は変色する

1. 発明の名称

酸素インジケーターラベル

2. 特許請求の範囲

(1) シート状基材の表面に酸素インジケーター層及びオーバープリント層がこの記載の順序に積層され、該オーバープリント層が中性～アルカリ性樹脂から形成されていることを特徴とする酸素インジケーターラベル。

(2) オーバープリント層がアルカリ性樹脂で形成されている請求項1に記載の酸素インジケーターラベル。

(3) シート状基材が酸性紙である請求項1に記載の酸素インジケーターラベル。

(4) シート状基材と印刷インキ層との間に目止層が形成されている請求項1に記載の酸素インジケーターラベル。

(5) 表面又は裏面に粘着剤層又は感熱接着剤層が形成されている請求項1に記載の酸素インジ

色素を含む酸素インジケーターが使用されている。該酸素インジケーターは、主として還元状態の色素と充填材とを綫剤化したものであり、これを袋内に同封しておき、袋内に酸素が滲透又は浸入すると、還元状態の色素が酸化されて発色し、袋内に酸素が存在することを肉眼で検出出来るという作用を有している。

しかしながら、上記従来の綫剤型のインジケーターの場合には、袋の内面又は非包装物品の表面に固定することが困難である為、該綫剤が袋内で動き、外から見えなくなったり、綫剤が崩れて粉末が発生したり、幼児等に誤食される等の種々の問題がある。

上記の如き問題点を解決する手段として、本発明者は以前にラベルタイプの酸素インジケーターを提案した。このラベルタイプの酸素インジケーターは非常に使用し易く且つ誤食の恐れのない優れたものであるが、ガスバリヤー性袋内で発色した色が時間経過と共に変色したり、淡くなったりして、発色安定性に劣りインジケーターとしての

いた紙の酸性を中和するので、発色した色相が長期間鮮明に保持される。

(好ましい実施態様)

次に好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

本発明の酸素インジケーターラベルは、第1図示の様に、シート状基材1上に酸素インジケーター層2を設け、更にその表面に中性～アルカリ性の樹脂からなるオーバープリント層3を設けたことを特徴とする。

本発明において使用するシート状基材1としては、中性紙、アルカリ性紙、酸性紙等の各種の紙、合成紙、プラスチックフィルム、金属箔或いはこれらの複合物等、従来印刷分野で使用されているシート状材料はいずれも使用出来、特に限定されないが、酸性紙であっても本発明は有用である。

特に紙をシート状基材とする場合には、上記インジケーター層を形成するインジケーターインキを紙中に含浸させてもよいが、酸素インジケー

機能が低下するという問題があった。

従って、本発明の目的は、ラベルタイプの利点に加えて発色安定性等にも優れた酸素インジケーターを提供することである。

(問題点を解決する為の手段)

上記目的は以下の本発明によって達成される。

即ち、本発明は、シート状基材の表面に酸素インジケーター層及びオーバープリント層がこの記載の順序に積層され、該オーバープリント層が中性～アルカリ性樹脂から形成されていることを特徴とする酸素インジケーターラベルである。

(作用)

酸素インジケーターをラベル状とすることにより、包装用袋の内面や非包装物品の表面に容易に固定出来、酸素検知が鋭敏であり、外部からの検知が容易であると共に、誤食等の問題が発生しない。

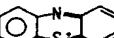
又、酸素インジケーター層を中性～アルカリ性の樹脂で被覆することにより、ガスバリヤー性袋中の炭酸ガス等の酸成分及び／又は基材として用

ター層の酸素検知性を良好とする為には、好ましくはシート状基材1の面の凹凸やインキの滲み込みを無くする為に目止層4を形成し、その上に酸素インジケーター層2を形成する。

上記シート状基材上に形成する酸素インジケーター層は、酸素インジケーターインキから形成する。酸素インジケーターインキの1例は酸化・還元によって変色する色素を含有する。

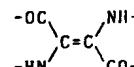
インジケーターインキに使用する色素は、酸化状態～還元状態で変色（発色、消色）する色素であればいずれの公知の色素でもよいが、好ましい色素は酸化状態で有色であり、還元状態では無色又は淡色となる染料であり、好ましい染料の具体例としては次の如き染料が挙げられる。

(1) 基本構造として



を有するチアジン系染料；例えば、メチレンブルー等、

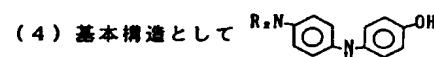
(2) 基本構造として



を有するインジゴイド系染料；例えば、インジゴスルファン酸カリウム塩等、



を有するチオインジゴイド染料；ミケスレンブリリアントピンクR等、



(Rは-H、アルキル基、アリル基を示す)を有する硫化染料；例えば、C.I.スルファーブルー7等であり、特に好ましい染料は上記(1)のチアジン系染料である。以上の如き染料は酸化状態でも還元状態でも使用出来る。

上記色素は、還元状態であれば単独でも使用出来るが、ラベルの製造時の在庫時の安定性を高める為に還元剤を併用することが好ましい。

又、前記色素は酸化状態でも使用出来、この場合には還元剤の併用が必須である。即ち、この場合には、ラベルの状態では空気中の酸素の存在に

よって発色状態であるが、これを脱酸素剤と共に袋内に密封すると併用した還元剤が作用して色素が還元されて変色し、この状態に保たれる。次にこの袋内に酸素が浸入すると、色素は再度酸化されて変色することになる。

上記色素と併用する還元剤は、色素を還元状態に保持し得るものであればいずれも使用可能であるが、ハイドロサルファイトの様な強力な還元剤の場合には、該還元剤が色素を過還元して色素を発色不能とする場合があり、又、ラベルの保存時には該還元剤自体が空気中の酸素によって酸化される等、得られるラベルの保存性が不足する場合があるので色素を選択する必要がある。

この様な観点から常温では色素の還元性が低く、又、常温では空気内の酸素によって酸化されにくい還元剤が好ましい。

係る弱還元剤として好ましいものは、還元性糖類であり、この様な還元性糖類としては、D-マルトース、D-グルコース、D-フラクトース、D-エサスロース、D-アラビノース等の单糖

類；マルトース、ラクトース等の单糖類分子のグリコシド結合からなる還元性少糖類が挙げられ、又、アスコルビン酸の様に水酸基を有している脂肪酸も同様に使用出来る。その使用量は上記色素1重量部に対して1~100重量部が好ましい。

又、インジケーターインキ中には適当なアルカリ性物質を併存させるのが好ましく、この様なアルカリ性物質としては、水と接触してpH8以上になるものであればいずれでもよく、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素カルシウム、水酸化マグネシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酒石酸カリウムナトリウム、2-エチルヘキサン酸カリウム塩等の水酸化物、カルボン酸塩、各種塩類等が挙げられる。長期安定性の点からは水酸化マグネシウムが特に好ましい。その使用量は上記染料1重量部に対して1~500重量部が好ましい。

上記色素等をインキ化する適当なバインダーとしては、例えば、好適な例としては、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセチルプロピオネット等のセルロース誘導体、ブチラール樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアミド樹脂、石油系樹脂等の1種以上が挙げられる。

これらのバインダーは、好ましくは、トルエン、キシレン等の芳香族系、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系、更にはエチレングリコールモノエーテル類或いはエチレングリコール等のグリコール類等の有機溶剤或いは水に溶解又は分散して使用する。上記バインダーは溶剤100重量部に対して5~100重量部を溶解又は分散させて使用することが好ましい。

色素インジケーター層を形成する為のインキ組成物は、上記樹脂溶液100重量部に対して前記

成分系を5~40重量部の割合で溶解若しくは分散させることにより得られる。この溶解若しくは分散させる方法としては全成分を混合してサンドミル、ポールミル、ロールミル、アトライター等の一般的手段により練肉すればよいが、インキとしての性能を長く保持する為には密閉状態でインキ化することが望ましい。

尚、上記のインキ組成物中にはグリセリンやエチレングリコール等の多価アルコールを全体に対して5重量%程度の量で添加しておくことにより、ラベルが酸素と接触した時に色素の変色又は消色を早める上で効果的である。その他、インキ組成物中にはノニオン系界面活性剤等の各種添加剤や助剤等を加えておくことも出来る。

又、上記インキは2液型に調製して、即ち、色素及び還元剤をバインダー液に加えてA液を調製し、一方、アルカリ性物質をバインダー液に加えてB液を調製し、これら両液を酸素インジケーター層形成直前に混合して使用することにより、インキの保存安定性を向上させることが出来

が好ましく、例えば、5g/m²を越える場合には2回以上塗布又は印刷を繰り返すことにより、インキの付きが良く且つ変色が明瞭に見える層とすることが出来る。

更に本発明においては、インキ層の脱落を防止し、且つ発色した酸素インジケーターの色相の変化や淡色化を防止する目的で、上記酸素インジケーター層上に中性~アルカリ性、好ましくはアルカリ性の樹脂からなる透明なオーバープリント層3を形成する。この場合オーバープリント層は酸素透過性であれば問題はないが、酸素不透過性である場合にはシート状基材として紙の様なガス透過性シートを用いることが好ましい。

本発明で使用する中性の樹脂とは前記のインキのバインダーとして使用する樹脂と同様の樹脂が挙げられ、一方、アルカリ性の樹脂としては、上記の中性の樹脂に、前記の如きアルカリ性物質を添加したものが挙げられる。特に好ましいアルカリ剤の例は、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム等のアルカリ土類金属の水

る。

更に上記のインキ組成物には組成物の系内で還元されず且つ酸素インジケーター層用染料とは異なる色の他の色素を別個に添加しておくことにより、無色から有色への発色だけでなく、有色から異なる色相の色に変化させることが出来る。この様な色素としては、従来印刷インキや塗料等の着色剤として広く使用されている一般的な顔料や染料がそのまま使用出来る。これらの他の色素はインキ組成物全体に対して0.05~5重量%程度の量で添加することが出来る。

上記の如く構成されるインジケーターインキ組成物を、例えば、グラビア印刷、オフセット印刷、凸版印刷、スクリーン印刷等の印刷方法或いは塗布方法等により、前記シート基材の少なくとも一方の面に施した後、乾燥させることにより酸素インジケーター層が形成される。該酸素インジケーター層は1~20g/m²(乾燥時)程度とすることが好ましい。インジケーター層の厚みを厚くする場合には複数回の塗布又は印刷を行うこと

が好ましく、例えば、5g/m²を越える場合には2回以上塗布又は印刷を繰り返すことにより、インキの付きが良く且つ変色が明瞭に見える層とすることが出来る。

酸化物等である。又、別のアルカリ性樹脂の例としては、アクリル酸系樹脂、マレイン酸系樹脂等の如く分子中のカルボキシル基を有する樹脂やフェノール樹脂等の如くフェノール性水酸基を有する樹脂のアルカリ金属塩、アミン塩、ポリエチレンイミン、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルビリジン、ポリ(アミノアルキルアクリレート)等の如く1級~4級の窒素原子を有しているカチオン系樹脂が挙げられる。

オーバープリント層の形成はインジケーター層の形成と同様に、上記の中性~アルカリ性樹脂の溶液又は分散液を、例えば、グラビア印刷、オフセット印刷、凸版印刷、スクリーン印刷等の印刷方法或いは塗布方法等により、前記インジケーター層の表面に施した後、乾燥させることにより形成される。該オーバープリント層は1~10g/m²(乾燥時)程度とすることが好ましい。

又、本発明においては、上記で得られるラベルのいずれかの面に、従来公知の粘着剤や感熱接着剤等により接着剤層5を設けておくことが好まし

く、この様にすれば、ラベルの使用時に袋の内面や被包装物品の表面にラベルを容易に固定する事が出来る。

接着剤層5が粘着剤からなる場合には、その表面に離型紙6を設けるのが好ましく、接着剤層5が感熱接着剤層である場合には、離型紙6は不要である。

又、第2図示の様に、接着剤層5を酸素インジケーター層2の側に設けることも可能であり、この様にすれば、袋の内面に貼着したときにその変色が観察し易いという利点がある。

(実施例)

次に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中部又は%とあるのは特に断りの無い限り重量基準である。

下記組成の印刷インキを調製した。

Aインキ組成

メチレンブルー	0.15部
サフランインT	0.10部
セルロースアセテートプロピオネート	

ケータインキ、印刷直前に混合) 及びオーバープリント剤Cを、この順序で夫々固形分で2g/m²、5.0g/m²及び1g/m²の割合で塗布及び乾燥し、所定のサイズに裁断し、本発明の酸素インジケーターラベルを得た。尚、インジケーター層は2回印刷で形成した。

上記ラベルを三菱瓦斯化学製脱酸素剤(エージレスZ-200)の入った塩化ビニリデンコートされた袋の中に密封しておくと、インジケーター層が青紫色から鮮明な赤色に変化し、この赤色は1週間後でも変化は認められなかった。

実施例2

実施例1におけるオーバープリント剤Cに代わりに下記のオーバープリント剤Dを使用し、他は実施例1と同様にして本発明の酸素インジケーターラベルを得た。

オーバープリント剤D

アクリル酸ソーダを2モル%含むアクリル系樹脂	20部
トルエン	40部

フラクトース	30部
エチレングリコール	15部
トルエン	10部
イソプロピルアルコール	22.5部

Bインキ組成

水酸化マグネシウム	40部
セルロースアセテートプロピオネート	25部
トルエン	17.5部
イソプロピルアルコール	17.5部

オーバープリント剤C

環化ゴム系樹脂	20部
水酸化マグネシウム	3部
トルエン	40部
シクロヘキサン	40部

実施例1

山陽国策バルブ製滅菌紙(DPS、60g/m²)の上に、グラビア印刷機を用いて市販の目止剤、AインキとBインキとの混合インキ(インジ

シクロヘキサン	40部
上記ラベルを実施例1と同様にエージレスZ-200の入った塩化ビニリデンコートされた袋の中に密封しておくと、青紫色から鮮明な赤色に変化し、この赤色は1週間後でも変化は認められなかった。	

実施例3

実施例1におけるオーバープリント剤Cに代わりに下記のオーバープリント剤Eを使用し、他は実施例1と同様にして本発明の酸素インジケーターラベルを得た。

オーバープリント剤E

N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレートを5モル%含むアクリル樹脂	20部
トルエン	40部
シクロヘキサン	40部

上記ラベルを実施例1と同様にエージレスZ-200の入った塩化ビニリデンコートされた袋の中に密封しておくと、青紫色から鮮明な赤色に変化し、この赤色は1週間後でも変化は認められな

かった。

実施例 4

実施例 1 で得た裁断前の印刷物の裏面に、ロールコーラーを用いて東洋インキ製糊製粘着剤（オリバイン B P S 3 2 3 3）をコーティングし、更に離型紙を貼着し粘着シートとした。このシートを半抜き加工し、ラベル状粘着シールとし、離型紙を剥離し、実施例 1 と同様の脱酸素剤の入った塩化ビニリデンコートされた袋内に添付し密封しておくと、青紫色から赤色に変化し、この赤色は 1 週間後でも変化は認められなかつた。

実施例 5

実施例 1 で得た裁断前の印刷物の裏面に、グラビア印刷機を用いて製鉄化学糊製ヒートシール剤（ダイクセン A）又は大日精化工業糊製ヒートシール剤（セイカダイン 1700W）を夫々塗布してラベル化し、これらのラベルを夫々塩化ビニリデンコートした袋の内面にヒートシールし、脱酸素剤を入れ密封しておくと、青紫色から赤色に

変色し、この赤色は 1 週間後でも変化は認められなかつた。

比較例 1

実施例 1 におけるオーバープリント剤 C の代わりに下記のオーバープリント剤 F を使用し、使用し、他は実施例 1 と同様にして比較例の酸素インジケーターラベルを得た。

オーバープリント剤 F

酸性アクリル樹脂	20 部
トルエン	40 部
シクロヘキサン	40 部

上記ラベルを実施例 1 と同様にエージレス Z-200 の入った塩化ビニリデンコートされた袋の中に密封しておくと、青紫色から鮮明な赤色に変化した。しかしながら、そのまま 1 週間放置しておくと酸素インジケータ層の赤色が実施例 1 ～ 5 と比較して著しく淡くなり、汚れた感じとなつた。

（効 果）

以上の如き本発明によれば、酸素インジケ

ターをラベル状とすることにより、包装用袋の内面や非包装物品の表面に容易に固定出来、酸素検知が鋭敏であり、外部からの検知が容易であると共に、誤食等の問題が発生しない。

又、酸素インジケーター層を中性～アルカリ性の樹脂で被覆することにより、空中の炭酸ガス等の酸成分及び／又は基材として使用した紙の酸性を中和するので、発色した色相が長期間鮮明に保持される。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図及び第 2 図は本発明の酸素インジケーターラベルの断面を図解的に説明する図である。

1 : シート状基材

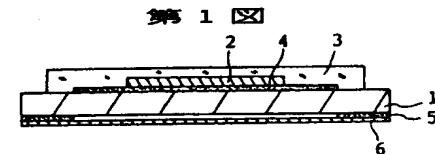
2 : 酸素インジケーター層

3 : オーバープリント層

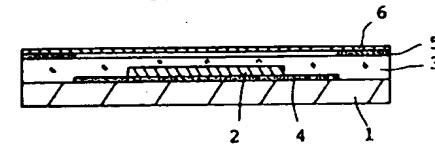
4 : 目止層

5 : 粘着剤層（接着剤層）

6 : 異型紙



第 1 図



第 2 図

Family list2 family member for: **JP4151560**

Derived from 1 application

[Back to JP4151560](#)**1 OXYGEN INDICATOR LABEL****Inventor:** YAMAMOTO HIRANAO**EC:****Publication info:** **JP2869954B2 B2** - 1999-03-10**JP4151560 A** - 1992-05-25**Applicant:** DAINIPPON PRINTING CO LTD**IPC:** *G01N31/00; G01N31/22; G01N31/00* (+3)Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide